

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 2 区分
 【発行日】平成 18 年 10 月 5 日 (2006.10.5)

【公開番号】特開 2000-86573 (P2000-86573A)
 【公開日】平成 12 年 3 月 28 日 (2000.3.28)
 【出願番号】特願 平 11-252335

【国際特許分類】

C 0 7 C 51/245 (2006.01)

B 0 1 J 23/46 (2006.01)

C 0 7 C 53/08 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 51/245

B 0 1 J 23/46 Z

B 0 1 J 23/46 3 1 1 Z

C 0 7 C 53/08

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 8 月 21 日 (2006.8.21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタノールおよび / またはその反応性誘導体を有限濃度の水と第 V I I 族貴金属触媒と助触媒としての沃化メチルと必要に応じ触媒促進剤の存在下にカルボニル化して得られる酢酸生成物から沃化ヘキシルを含め高級有機沃化物を除去する方法において、酢酸と少なくとも 1 種の高級有機沃化物とからなる水性組成物をカラムまたはカラムのセクションにおける蒸留にかけ、乾燥酢酸フラクションから水を頭上で分離し、カラムまたはカラムのセクションの供給トレイにおける水濃度を 8 重量 % より大にすると共にカラムまたはカラムのセクションのヘッドにおける水濃度を 70 重量 % より大にすることを特徴とする高級有機沃化物の除去方法。

【請求項 2】 カラムの供給トレイにおける水濃度が 8 ~ 14 % である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 カラムの頂部における水濃度が 70 ~ 85 重量 % である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 水の有限濃度が液体反応組成物にて 0.1 ~ 30 重量 % である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】 第 V I I I 族貴金属触媒がロジウムもしくはイリジウムである請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】 触媒を液体反応組成物中に 50 ~ 5000 重量 ppm の金属の範囲にて存在させる請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 促進剤が金属促進剤、無機沃化物もしくは有機沃化物である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】 10 ~ 100 bar g の圧力および 100 ~ 300 の温度の下で行う請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】 (a) メタノールおよび / またはその反応性誘導体と一酸化炭素とを

カルボニル化反応器に供給し、ここでプロセスの過程に際し (i) 第ⅤⅢⅢ族貴金属カルボニル化触媒と、(ii) 沃化メチル助触媒と、(iii) (a) 第ⅤⅢⅢ族貴金属触媒がロジウムである場合は必要に応じ 1 種もしくはそれ以上の沃化物塩、たとえば沃化リチウムを生成する種類の 1 種もしくはそれ以上の促進剤、(b) 第ⅤⅢⅢ族貴金属触媒がイリジウムである場合は必要に応じルテニウム、オスミウム、レニウム、カドミウム、水銀、亜鉛、ガリウム、インジウムおよびタングステンよりなる群から選択される 1 種もしくはそれ以上の促進剤と、(iv) 有限量の水と、(v) 酢酸メチルと、(vi) 酢酸と、(vii) 沃化ヘキシルを含め高級有機沃化物副生物、並びにプロピオン酸副生物およびその先駆体からなる液体反応組成物を維持し；

(b) 液体反応組成物をカルボニル化反応器から抜き取ると共に、抜き取られた液体反応組成物の少なくとも 1 部を熱を加えながらまたは加えずにフラッシュ帯域に導入して、水と酢酸生成物と高級有機沃化物副生物と酢酸メチルと沃化メチルとプロピオン酸副生物とプロピオン酸先駆体とからなる蒸気フラクション、および不揮発性第ⅤⅢⅢ族貴金属触媒と適宜の不揮発性促進剤と酢酸と水とからなる液体フラクションを生成させ；

(c) 液体フラクションをフラッシュ帯域からカルボニル化反応器まで循環させ；

(d) 蒸気フラクションをフラッシュ帯域から第 1 蒸留帯域に導入し；

(e) フラッシュ帯域蒸気フラクションの導入点より高い箇所にて第 1 蒸留帯域から、水と酢酸メチルと沃化メチルと酢酸とプロピオン酸先駆体とからなるライトエンド循環流を除去し、この循環流を全体的または部分的にカルボニル化反応器に循環させ；

(f) フラッシュ帯域蒸気フラクションの導入点より低い箇所にて第 1 蒸留帯域から副流として、酢酸と水とプロピオン酸生成物と高級有機沃化物副生物とからなる流れを除去し；

(g) 工程 (f) からの副流を第 2 蒸留帯域における中間点まで供給し、カラムへの供給トレイにおける水濃度を 8 重量 % より大にし、かつカラムの頂部における水濃度を 70 重量 % より大にし；

(h) 第 2 蒸留帯域から、水と高級有機沃化物とからなる頭上フラクションを除去すると共に、供給点より低い箇所から酢酸生成物とプロピオン酸副生物とからなるフラクションを顕著に減少した量の高級有機沃化物と共に除去する工程からなる請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】 (a) メタノールおよび / またはその反応性誘導体と一酸化炭素とをカルボニル化反応器に供給し、ここでプロセスの過程に際し (i) 第ⅤⅢⅢ族貴金属カルボニル化触媒と、(ii) 沃化メチル助触媒と、(iii) (a) 第ⅤⅢⅢ族貴金属触媒がロジウムである場合は必要に応じ 1 種もしくはそれ以上の沃化物塩、たとえば沃化リチウムを生成する種類の促進剤、(b) 第ⅤⅢⅢ族貴金属触媒がイリジウムである場合は必要に応じルテニウム、オスミウム、レニウム、カドミウム、水銀、亜鉛、ガリウム、インジウムおよびタングステンよりなる群から選択される 1 種もしくはそれ以上の促進剤と、(iv) 有限量の水と、(v) 酢酸メチルと、(vi) 酢酸と、(vii) 沃化ヘキシルを含め高級有機沃化物副生物、並びにプロピオン酸副生物およびその先駆体とからなる液体反応組成物を維持し；

(b) 液体反応組成物をカルボニル化反応器から抜き取ると共に、抜き取られた液体反応組成物の少なくとも 1 部を熱を加えながらまたは加えずにフラッシュ帯域に導入して、水と酢酸生成物と高級有機沃化物副生物と酢酸メチルと沃化メチルとプロピオン酸副生物とプロピオン酸先駆体とからなる蒸気フラクション、および不揮発性第ⅤⅢⅢ族貴金属触媒と適宜の不揮発性促進剤と酢酸と水とからなる液体フラクションを生成させ；

(c) 液体フラクションをフラッシュ帯域からカルボニル化反応器まで循環させ；

(d) 蒸気フラクションをフラッシュ帯域から第 1 蒸留帯域中に導入し、第 1 蒸留帯域は酢酸と少なくとも 1 種の高級有機沃化物とを含む水性組成物を乾燥酢酸フラクションから頭上にて水へ分離する上側セクションを備え、供給トレイにおける水濃度を 8 重量 % より大にすると共にセクションの頂部における水濃度を 70 重量 % より大にし；

(e) 第 1 蒸留帯域から、水と高級有機沃化物と酢酸メチルと沃化メチルとプロピオン酸

先駆体と酢酸とからなる頭上蒸気フラクションを除去し；

(f) 工程 (e) からの頭上蒸気フラクションを凝縮させ、この凝縮物をデカンタまで移送し、ここで沃化メチルリッチ相と水相とに分離し、沃化メチルリッチ相をカルボニル化反応器まで循環させると共に水相を分割して 1 部を第 1 蒸留帯域に還流液として戻すと共に残部をカルボニル化反応器まで循環させ；

(g) 第 1 蒸留帯域からフラッシュ帯域蒸気フラクションの導入点より低い箇所にて乾燥酢酸とプロピオン酸副生物とからなるプロセス流を除去し；

(h) 必要に応じ上記流れを第 2 蒸留帯域に導入し；

(i) 第 2 蒸留帯域からプロピオン酸を含む底部フラクションを除去し；

(j) 第 2 蒸留帯域から、250 ppm 未満のプロピオン酸を含有する乾燥酢酸生成物からなる副流フラクションを除去する工程からなる請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の方法。